

①

Int. Cl.: C 08 f, 27/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



②

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/12

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

**Offenlegungsschrift 1 645 259**

Aktenzeichen: P 16 45 259.8 (S 96016)

Anmeldetag: 17. März 1965

Offenlegungstag: 14. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 19. März 1964

⑰

Land: Niederlande

⑱

Aktenzeichen: 6402970

②④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines aschelosen  
Schmiermittelzusatzstoffes sowie Schmiermittel, welche einen solchen  
Zusatzstoff enthalten

②①

Zusatz zu: —

②②

Ausscheidung aus: —

②①

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth, Patentanwalt, 8000 München

②②

Als Erfinder benannt: Strang, Aart, Amsterdam (Niederlande)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 23. 7. 1969

DT 1 645 259

**DR. ELISABETH JUNG**  
**PATENTANWÄLTIN**  
**München 19 - Romanplatz 10**

**1645259****München, 17. III. 1965****P 5893**

**Shell Internationale Research Maatschappij N. V.,**  
**DEN HAAG / Niederlande**

**"Verfahren zur Herstellung eines aschelosen Schmiermittel-**  
**zusatzstoffes sowie Schmiermittel, welche einen solchen**  
**Zusatzstoff enthalten"**

**Priorität: 19. III. 1964 / Niederlande**  
**Anmelde-Nr.: 64 02 970**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmiermittelzusätzen, die bei der Verbrennung oder Zersetzung keine Asche zurücklassen und gute Reinigungseigenschaften besitzen. Gemäss der Erfindung werden diese Zusätze durch die Umsetzung eines Polyolefins, das als Substituenten wenigstens zwei Bernsteinsäuregruppen, Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen trägt, mit einem mehrwertigen Alkohol hergestellt.

**ORIGINAL INSPECTED****009820/1680**

1645259

- 2 -

Die Polyolefinkette kann aus monomeren Einheiten desselben Olefine oder aus monomeren Einheiten verschiedener Olefine bestehen. Beispiele dafür sind Polyäthylen-, Polypropylen-, Polybuten- und Polyisobutenketten sowie Polyolefinketten, die aus monomeren Einheiten von Äthylen und Propylen, oder Propylen und Buten oder Buten und Isopren bestehen, und Polyolefinketten, die von substituierten Olefinen, z.B. von Styrol, abgeleitete Einheiten enthalten.

Es ist selbstverständlich, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome so gross sein soll, dass der Zusatz in den Schmiermitteln löslich ist. Die für diesen Verwendungszweck erforderliche Kettenlänge kann leicht experimentell bestimmt werden. Es kann als Regel gelten, dass im allgemeinen eine Kettenlänge von durchschnittlich 50 Kohlenstoffatomen auf eine polare Gruppe ausreichend ist. Die auf dieser relativen Kettenlänge basierende Löslichkeit nimmt mit wachsender Kettenlänge weiter zu. Bei der Vergrösserung der absoluten Kettenlänge jedoch wird eine Stufe erreicht, wo die Löslichkeit abzunehmen beginnt. Die grösste, in dieser Hinsicht verwendbare, absolute Kettenlänge hängt neben anderen Faktoren vom Verzweigungsgrad der Kette und von ihrem Kristallinitätsgrad ab. Eine Verbindung mit einer völlig ataktischen Polypropylenkette wird besser löslich sein als eine Verbindung mit einer isotaktischen Polyäthylenkette bei sonst gleicher Kettenlänge. Für Verbindungen mit einer Kohlenwasserstoffkette von mehr als 50 000 Kohlenstoffatomen kann in der Regel nur eine ge-

009820/1688

BAD ORIGINAL

1645259

- 3 -

ringe Löslichkeit in dem Schmiermittel erwartet werden.

Wie sich aus dem Vorhergesagten zeigt, beeinflusst auch die Anzahl der polaren Gruppen die Löslichkeit. Im Hinblick auf den hydrophilen Charakter der polaren Gruppen ist es verständlich, dass bei einer Zunahme der Anzahl dieser Gruppen im Molekül des Zusatzstoffes die Öllöslichkeit eventuell sehr gering wird. Wie bereits gesagt worden ist, werden vorzugsweise Verbindungen verwendet, die wenigstens 50 Kohlenstoffatome auf eine polare Gruppe in der Polyolefinkette aufweisen.

Sehr geeignet ist ein Verhältnis der Kettenlänge zu der Anzahl der polaren Gruppen, bei dem eine polare Gruppe auf durchschnittlich 100 - 400 Kohlenstoffatome in der Polyolefinkette entfällt.

Der mehrwertige Alkohol kann verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffketten enthalten. Geeignete mehrwertige Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie Glykol, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, Dihydroxybutane, Dihydroxypentane; dreiwertige Alkohole, wie Glycerol, Trihydroxybutane, Trihydroxypentane und entsprechende Alkohole mit mehreren Hydroxylgruppen, z.B. Tetritole, Pentitole und Hexitole, die zu den Zuckern in Beziehung stehen.

Bevorzugt werden mehrwertige Alkohole mit wenigstens drei Hydroxylgruppen, Pentaerythrit und Mannit sind besonders geeignet.

009820/1668

BAD ORIGINAL

1645259

- 4 -

Die neuen Zusatzstoffe können nach einem Verfahren hergestellt werden, das für diesen Zweck geeignet ist. Bevorzugt wird ein Herstellungsverfahren, das von einem Polyolefin ausgeht, welches sowohl als Homopolymerisat als auch als Mischpolymerisat vorliegen kann und das aktive Gruppen besitzt, die eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder einem Maleinsäurehalogenid in der Weise ermöglichen, dass ein Polyolefin mit Bernsteinsäureanhydrid-, Bernsteinsäure- oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen gebildet wird. Anschliessend werden diese Gruppen vollständig oder teilweise mit einem mehrwertigen Alkohol verestert.

Geeignete Ausgangsmaterialien sind z.B. Polyolefine mit mehreren Doppelbindungen oder mehreren Halogenatomen, die unter Bildung einer Doppelbindung als Halogenwasserstoff abgespalten werden können. Es wird z.B. ein Mischpolymerisat von Isobuten und Isopren als Ausgangsmaterial verwendet und Maleinsäureanhydrid hinzugegeben. Das erhaltene Produkt, das als eine Bernsteinsäureanhydridgruppen tragende Kohlenwasserstoffkette beschrieben werden kann, wird anschliessend mit einem mehrwertigen Alkohol, z.B. einem Glykol, einem dreiwertigen Alkohol oder einem Alkohol mit noch mehr Hydroxylgruppen, wie Pentaerythrit, umgesetzt. Ein anderes Beispiel ist die Umsetzung eines chlorierten Mischpolymerisates von Äthylen und Propylen mit Maleinsäureanhydrid und anschliessend mit einem mehrwertigen Alkohol. Bei der Reaktion des Anhydrids mit dem chlorierten Mischpolymerisat wird Chlorwasserstoff

009820/1688

1645259

- 5 -

abgespalten, und das Maleinsäureanhydrid reagiert mit dem entstandenen ungesättigten Mischpolymerisat unter Bildung von Bernsteinsäureanhydridgruppen, die an die Mischpolymerisatketten gebunden sind.

In den beiden erwähnten Verfahren ergibt die Umsetzung des ungesättigten Mischpolymerisates oder des chlorierten Mischpolymerisates mit Maleinsäureanhydrid ein Reaktionsprodukt, in dem die Anzahl der Doppelbindungen der Kohlenwasserstoffkette unverändert geblieben ist oder der Anzahl der abgespaltenen Halogenwasserstoffmoleküle entspricht. Je nach Wunsch können die Doppelbindungen durch Hydrierung in Einfachbindungen umgewandelt werden, dies wird vorzugsweise vor der Veresterung durchgeführt.

Bei der Umsetzung des Bernsteinsäuregruppen enthaltenden Polyolefins mit dem mehrwertigen Alkohol wird ein Gemisch von Monoestern und Diestern gebildet, wenn der mehrwertige Alkohol im Unterschuss verwendet wird; ebenso können cyclische Verbindungen entstehen, wenn zwei Hydroxylgruppen eines Moleküls des mehrwertigen Alkohols mit den zwei Carboxylgruppen der gleichen Bernsteinsäuregruppe oder Anhydridgruppe Esterverbindungen bilden. Wenn jedoch ein Unterschuss des mehrwertigen Alkohols verwendet wird, kann die Esterbildung mit einer Vernetzung von zwei oder mehr Polyolefinketten untereinander einhergehen. Tritt diese Vernetzung in hoher Masse ein, so kann die Löslichkeit des Zusatzstoffes in dem Schmier-

009820/1688

1645259

- 6 -

mitteln vermindert sein. Deshalb wird der mehrwertige Alkohol vorzugsweise in einer Menge verwendet, die wenigstens für die Umwandlung aller Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäuregruppen in Bernsteinsäurediestergruppen ausreichend ist, weil in diesem Fall kaum die Gefahr einer übermäßigen Vernetzung besteht. Die Verwendung eines Überschusses des mehrwertigen Alkohols, bezogen auf die stöchiometrische Menge, wird bevorzugt.

Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyolefin mit mehreren Doppelbindungen oder von Maleinsäureanhydrid mit einem chlorierten Polyolefin wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, z.B. bei Temperaturen oberhalb 120° C. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 150 und 200° C. Bei diesen Temperaturen wird der Halogenwasserstoff leicht aus dem chlorierten Polyolefin abgespalten und das Maleinsäureanhydrid reagiert rasch mit dem ungesättigten Polyolefin.

Die Umsetzung des entstandenen Produktes mit dem mehrwertigen Alkohol wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Sehr geeignet ist eine Temperatur zwischen 100 und 250° C. Eine vollständige Veresterung der Anhydridgruppen ist mit der Bildung von Wasser verbunden. Die Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass das Reaktionswasser sofort entfernt wird, z.B. durch Verwendung eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, oder durch Verwendung eines inerten Gases zum Austreiben des Wassers.

009820/1688

1645259

- 7 -

Im übrigen kann je nach Wunsch irgendeine bekannte Methode für die Herstellung eines Esters einer organischen Säure verwendet werden.

Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole, mit denen die Bernsteinsäureanhydridgruppen verestert werden können, sind Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit und Mannit. Besonders geeignet ist Pentaerythrit.

Je nach Wunsch kann das erfindungsgemäss herstellbare Produkt mit einer kleinen Menge Öl vermischt werden, um ein Konzentrat zu erhalten, das für die Herstellung von zusatzstoffhaltiger Schmiermitteln brauchbar ist. Diese Ölmenge kann bereits vor der Umsetzung zu den Reaktionspartnern hinzugefügt werden.

Die vorliegenden Produkte können als Zusatzstoffe für Schmiermittel verschiedener Arten verwendet werden. An erster Stelle sind die Mineralschmieröle zu erwähnen. Jedoch können auch synthetische Schmieröle sowie Schmieröle, die fette Öle enthalten, verwendet werden. Die Produkte können ebenfalls Schmierfetten zugesetzt werden.

Die Menge, in der die Produkte den Schmiermitteln zugesetzt werden, kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Im allgemeinen wird die gewünschte Verbesserung im Verhalten der Schmiermittel bereits erreicht, wenn die zugesetzte Menge 0,1 bis 5 Gew.% und speziell 1 bis 3 Gew.% des fertigen

009820/1688

BAD ORIGINAL



1645259

- 8 -

Schmiermittels beträgt. In Spezialfällen können grössere Mengen, z.B. mehr als 10 Gew.% zugesetzt werden, etwa bei der Verwendung für Dieselmotoren, in denen ein hoher Verschmutzungsgrad auftritt.

Ferner können die vorliegenden Produkte in Verbindung miteinander oder mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden wie Antioxydationsmittel, Reinigungsmittel, Viskositätsverbesserer, Antikorrosionsmittel, Antiverschmutzungsmittel, Fließpunkts-erniedriger, Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und andere Substanzen, die im allgemeinen zu Schmierstoffen hinzugegeben werden.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel erläutert.

#### Beispiel

Als Ausgangsmaterial wird ein Äthylen-Propylen-Kautschuk mit einem Molekulargewicht von 150 000 und einem Monomerenverhältnis von 1 : 1 (molar) verwendet, der bis zu einem Chlorgehalt von 1,42 Gew.% chloriert worden ist.

4,6 Gew.teile Maleinsäureanhydrid werden in 18 Gew.teilen o-Dichlorbenzol gelöst. Diese Lösung gibt man zu einer Lösung von 90 Gew.teilen des chlorierten ÄthylenPropylen-Kautschuks in 700 Gew.teilen o-Dichlorbenzol, die in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 180° C erhitzt wird. Nach 20-stündigem Rühren bei dieser Temperatur steigert man die

009820/1688

1645259

- 9 -

Temperatur des Gemisches auf  $200^{\circ}\text{C}$  und gibt 9,8 Gew.teile Pentaerythrit hinzu. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, entfernt man das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation. Der Rückstand wird in das gleiche Volumen Toluol eingetragen. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat in die fünffache Volumenmenge Methanol, das 10 Gew.% Wasser enthält, eingegossen. Der unlösliche Anteil, der sich abscheidet, wird im gleichen Volumen Methanol aufgenommen und die entstandene Lösung in die fünffache Volumenmenge Methanol mit einem Gehalt von 10 Gew.% Wasser eingegossen. Der unlösliche Anteil, der sich abscheidet, wird durch Vakuumdestillation von dem Lösungsmittel und dem anhaftenden Wasser befreit. Die Ausbeute beträgt 98,1 Gew.teile.

Das erhaltene Produkt wird in Form einer 1,5 Gew.%igen Lösung in einem Basisöl in einem Einzylinder-Gardner-Dieselmotor und in einem Einzylinder-Petter-Benzinmotor getestet. In beiden Motortesten wird als Basisöl ein lösungsmittelraffiniertes paraffinisches Schmieröldestillat verwendet. Beim Gardnertest betrug die Viskosität des Basisöls 11,5 cS bei  $98,9^{\circ}\text{C}$ , beim Pettertest betrug sie 7,2 cS bei  $98,9^{\circ}\text{C}$ .

Gardner-Dieselmotor. Ein wassergekühlter Einzylinder-Viertaktmotor, Zylinderbohrung: 108 mm, Hub: 152,4 mm, Hubraum: 1,4 Liter, Leistung: 11 PS bei 1200 U/Min (60 mg Kraftstoff pro Arbeitshub). Die Testdauer beträgt 17 Stunden. Als Kraftstoff wird ein Dieselöl mit 0,9 Gew.% Schwefelgehalt ver-

009820/1688

1645259

- 10 -

wendet. Die Temperatur des Kühlwassers ist 80° C.

In diesem Test wird der Grad der Kolbenverschmutzung bestimmt.

Petter-Benzinmotor. Ein wassergekühlter Einzylinder-Viertaktmotor, Zylinderbohrung: 85,0 mm, Hub: 82,5 mm, Hubraum: 468 cm<sup>3</sup>, Kompressionsverhältnis: 10,0 : 1. Der Test wird unter verschiedenen Bedingungen, nämlich abwechselnd 55 Minuten bei 1500 U/Min, 3,5 PS Leistung und einem Luft-Treibstoffverhältnis von 1,0 und 5 Minuten bei 1200 U/Min, 2 PS Leistung und einem Luft-Treibstoffverhältnis von 1,9 durchgeführt. Als Kraftstoff wird ein Superbenzin mit 0,4 ml TEL<sup>+</sup> pro Liter (P-1 Octanzahl ca. 100) und 0,10 Gew.% Schwefelgehalt verwendet. Die Temperatur des Zylinderkühlwassers ist 80° C, die Temperatur des gekühlten Steuerungsdeckels ist 25° C.

In diesem Motor wird der Grad der Schlammbildung bestimmt.

---

<sup>+</sup>) Bleitetraäthyl 61,48 Gew.%, Äthylen-dibromid 17,86 Gew.%, Äthylen-dichlorid 18,81 Gew.%, Farbstoff 0,06 Gew.%, Kerosine und Verunreinigungen 1,79 Gew.%.

009820/1688

1645259

- 11 -

Die Ergebnisse dieser Tests sind in der folgenden Tabelle  
zusammengestellt.

<u>Verwendeter Zusatzstoff</u>	<u>Tabelle</u>	
	<u>Gardner-Motortest</u> <u>Kolbenreinheit</u>	<u>Petter-Motortest</u> <u>Schlammbildungszahl</u>
	(10 = rein)	(10 = rein)
ohne	5,6	6,5
Zusatzstoff gemäss Beispiel	8,7	8,4

009820/1688

7545259

- 12 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aschelosen Schmiermittelzusatzstoffes, der eine oleophile Kohlenwasserstoffkette und wenigstens zwei polare Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyolefin, das als Substituenten wenigstens zwei Bernsteinsäuregruppen, Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen trägt, mit einem mehrwertigen Alkohol umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Polyolefinkette einem Durchschnitt von wenigstens 50 Kohlenstoffatomen pro polare Gruppe entspricht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Polyolefinkette 100 bis 400 Kohlenstoffatome pro polare Gruppe beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinkette nicht mehr als 50 000 Kohlenstoffatome aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxylgruppen enthält.

009820/1688

BAD ORIGINAL

1645259

- 13 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Pentaerythrit ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 100 bis 250° C beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol wenigstens in der stöchiometrischen Menge verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol im Überschuss verwendet wird.

009820/1888